

FLUORINE-CONTAINING COPOLYMER

Patent number: JP59166516
Publication date: 1984-09-19
Inventor: NAKAGAWA SHINICHI; NAKAGAWA TSUNEO; AMANO TOSHIHIKO; OOMORI MITSUGU; YAMAGUCHI SADAMITSU; ASANO KOUZOU
Applicant: DAIKIN IND LTD
Classification:
- **international:** C08F214/26
- **european:**
Application number: JP19830015592 19830201
Priority number(s): JP19830015592 19830201

Also published as:

-  EP0117450 (A1)
-  US4587316 (A1)
-  EP0117450 (B1)

Abstract not available for JP59166516

Abstract of corresponding document: **US4587316**

A fluorine-containing copolymer comprising monomeric units of (a) tetrafluoroethylene, (b) 8 to 15% by weight of hexafluoropropene on the basis of the weight of the copolymer, and (c) 0.2 to 2% by weight of a fluoroalkyl vinyl ether of the formula: CF₂=CF-O-(CF₂)_n-CF₂X (I) wherein X is hydrogen or fluorine, and n is an integer of 3 to 9 on the basis of the weight of the copolymer, which has improved stress crack resistance, and flex resistance as well as good moldability.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

JP59166516

Publication Title:

Fluorine-containing copolymers and films thereof

Abstract:

A fluorine-containing copolymer comprising monomeric units of (a) tetrafluoroethylene, (b) 8 to 15% by weight of hexafluoropropene on the basis of the weight of the copolymer, and (c) 0.2 to 2% by weight of a fluoroalkyl vinyl ether of the formula: $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2)_n-\text{CF}_2\text{X}$ (I) wherein X is hydrogen or fluorine, and n is an integer of 3 to 9 on the basis of the weight of the copolymer, which has improved stress crack resistance, and flex resistance as well as good moldability.

Data supplied from the esp@cenet database - <http://ep.espacenet.com>

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—166516

⑬ Int. Cl.³
C 08 F 214/26
//(C 08 F 214/26
214/28
216/14)

識別記号
厅内整理番号

7349—4 J

⑭ 公開 昭和59年(1984)9月19日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑮ 含フッ素共重合体

⑯ 特 願 昭58—15592
⑰ 出 願 昭58(1983)2月1日
⑱ 発明者 中川深一
生駒市鹿の台北2—9—4
⑲ 発明者 中川恒夫
茨木市山手台5丁目10番11号
⑳ 発明者 天野俊彦
門真市北巣本15—3

㉑ 発明者 大森巳継
摂津市一津屋2丁目21—21
㉒ 発明者 山口貞充
吹田市山田南29—2—617
㉓ 発明者 浅野興三
茨木市北春日丘4丁目5番13号
㉔ 出願人 ダイキン工業株式会社
大阪市北区梅田1丁目12番39号
新阪急ビル
㉕ 代理人 弁理士 青山葆 外2名

明細書

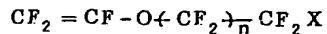
1.発明の名称

含フッ素共重合体

2.特許請求の範囲

- 1.(a) テトラフルオロエチレン
- (b) 共重合体重量に基づき8~15重量%のヘキサフルオロプロベン、および
- (c) 共重合体重量に基づいて0.2~2重量%の

一般式:



[式中、Xはフッ素または水素、およびnは3~9の数を表わす。]

で示されるフルオロアルキルビニルエーテルを共重合単位として成ることを特徴とする含フッ素共重合体。

2.ヘキサフルオロプロベン9~13重量%およびフルオロアルキルビニルエーテル0.3~1.5重量%である特許請求の範囲第1項記載の含フッ素共重合体。

3.一般式中のnが3~7である特許請求の範囲

第1項または第2項記載の含フッ素共重合体。

3.発明の詳細な説明

本発明は、含フッ素共重合体に関し、更に詳しくは、溶融成形性がすぐれ、しかも耐ストレ划傷性および曲げ寿命が改良されたテトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロベン/特定のフルオロアルキルビニルエーテル共重合体に関する。

従来、テトラフルオロエチレン(以下、T F Eといふ。)とヘキサフルオロプロベン(以下、H F Pといふ。)の共重合体(以下、F E P共重合体といふ。)は、溶融押出し可能なフッ素樹脂として知られている(米国特許第2,549,935号および第2,598,283号参照)。しかし、F E P共重合体は、耐熱性、耐候性、耐化学薬品性については優れているが、耐ストレ划傷性が劣る。これを補うためには溶融粘度を大きくする必要があるが、溶融粘度を大きくすると溶融成形性が劣るので著しく不利である。

この様なF E P共重合体の欠点を改良するため

IC、T F E および H F P に第 3 の単量体としてバーフルオロアルキルビニルエーテル [CF₂=CF-O+CF₂-n-CF₃] (ここで n = 1 または 2 である。) を共重合体の重量に基いて約 0.5 ~ 約 3 重量% 加えて共重合させた含フッ素共重合体が提案されている (特公昭 55-45084 号公報参照)。しかし、F E P 共重合体の前記欠点を改良するには、該第 3 単量体を多量に必要とし、しかも、該第 3 単量体は高価なものであるため、経済的な不利益を免れ難く、満足すべきものではなかつた。

一方、上記フルオロアルキルビニルエーテルを含めて種々のフルオロアルキルビニルエーテルと T F E および H F P との共重合体が開示されており、その組成は、T F E 9 0.5 ~ 9 9.3 モル%、H F P 5.0 ~ 0.3 モル% およびフルオロアルキルビニルエーテル 4.5 ~ 0.4 モル% となつてゐる (特開昭 53-29389 号公報参照)。しかし、この共重合体も前記と同様の不利益を免れ難いうえに、共重合体当りの H F P の含有量が少ないため、共重合体当りの H F P 含有量が比較的多くて

(3)

~9 の数を表わす。] で示されるフルオロアルキルビニルエーテルを共重合単位として成ることを特徴とする含フッ素共重合体に存する。

しかし、本発明の含フッ素共重合体は、第 3 の単量体として特定のフルオロアルキルビニルエーテル (I) を用い、また比較的多量の H F P を用いるため、前記既知の 3 元共重合体に比べ F E P 共重合体の前記欠点を同程度改良するために必要なビニルエーテル単量体の量を少くできる。また、本発明の含フッ素共重合体は溶融成形性が良好で、これから得られる成形品の耐ストレスクラック性および M I T 曲げ寿命が著しく良好となる。たとえば、前記 F E P 共重合体の場合には分子量 (または溶融粘度) を低下させると耐ストレスクラック性が低下し、特に溶融粘度が 4×10^4 ポイズ以下ではその傾向が著しいのに対し、本発明の含フッ素共重合体ではこの様な耐ストレスクラック性の低下はほとんど見られず、溶融粘度が 0.5 ~ 4×10^4 ポイズ程度の溶融成形性に富むもので

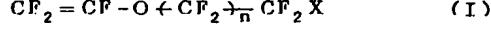
同量のフルオロアルキルビニルエーテルを含む場合に比べ、生成共重合体の曲げ寿命が劣るという欠点を有する。

本発明者らは、F E P 共重合体の有する前記欠点を経済的に有利に改善するため锐意研究を重ねた結果、第 3 単量体として、側鎖がある程度長く、耐熱性がよく、かつ共重合性の優れた特定のフルオロアルキルビニルエーテルを少量用いることにより耐ストレスクラック性および曲げ寿命がよく、成形性が優れ、かつ経済的に有利な含フッ素共重合体が得られることを見い出し本発明を完成するに至つた。

すなわち、本発明の要旨は、

- (a) テトラフルオロエチレン、
- (b) 共重合体重量に基づき 8 ~ 15 重量% のヘキサフルオロプロパン、および
- (c) 共重合体重量に基いて 0.2 ~ 2 重量% の

一般式 :



[式中、X はフッ素または水素、および n は 3

(4)

あつても優れた耐ストレスクラック性および M I T 曲げ寿命を示すので、特に電線被覆用に有利である。

本発明の含フッ素共重合体の一成分であるフルオロアルキルビニルエーテル (I) は、たとえば米国特許第 3,321,532 号に開示された方法により容易に製造することができる。

本発明の含フッ素共重合体は、塊状、溶液、懸濁および乳化重合のいずれの方法によつても調製することができる。重合反応は、一般に重合開始剤によつて開始する。重合開始剤としては、生成した共重合体の熱的性質を損なわないものであれば、いずれも使用可能であり、たとえば高度にフッ素化されたバーオキサイド類で (RfCOO₂)_n (ここで Rf はバーフルオロアルキル基、n は 1 ~ 2) で示されるジアシルバーオキサイドが好ましく使用される。

反応単量体間の接触をよくするために反応溶媒を用いることができ、好適なものとして 1,1,2-

(5)

トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン、1,2-ジクロロ-1,1,2,2-テトラフルオロエタン、トリクロロフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン、パーフルオロシクロブタン、HFPダイマーなどのハロゲン化炭化水素、ベンゼン、ジフェニル、シクロヘキサン、水、酢酸、アセトニトリルなどが例示される。

共重合反応は、通常、ラジカル重合反応において用いられる連鎖移動剤（たとえばイソパラフィン、四塩化炭素、マロン酸ジエチル、メルカプタン、ジエチルエーテル、アルコールなど）を添加することにより好ましく実施することができる。さらに、必要に応じて安定剤（たとえばメチルセルロース、ポリビニルアルコールなど）、pH調整剤（たとえばリン酸-リン酸塩、ホウ酸-ホウ酸塩などの緩衝剤）を用いることもできる。

その他の重合条件、たとえば反応温度、反応圧力は、特に制限されることなく、TFEとHFPの共重合に際して従来採用されてきた条件をそのまま適用することができる。通常、反応温度とし

(7)

およびHFPの含有量は、350°Cで加熱成形した厚さ0.040±0.005mmのフィルムを用いて赤外線吸収スペクトルを測定し、算出した（赤外線吸収スペクトル測定器として島津製作所製IR-440使用）。

共重合体中のフルオロアルキルビニルエーテル、たとえば、 $\text{CF}_3\leftarrow\text{CF}_2\rightarrow_3\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$ （以下、n-3VEという。）に基づく特性吸収は 895cm^{-1} に現われ、その含有量は、上記フィルムの赤外線吸収スペクトル測定から 895cm^{-1} の波数における吸光度と 2350cm^{-1} の波数における吸光度を求めて、下式に基づいて算出した。

$$n-3VE(\text{重量\%}) = 1.7 \frac{D_{895\text{cm}^{-1}}}{D_{2350\text{cm}^{-1}}}$$

（ここで、 $D_{895\text{cm}^{-1}}$ は 895cm^{-1} の波数の吸光度、 $D_{2350\text{cm}^{-1}}$ は 2350cm^{-1} の波数の吸光度である。）

HFPの含有量は、同様にして 980cm^{-1} の波数の吸光度から下式に基づいて算出した。

では10~50°C、好ましくは20~40°C、より好ましくは室温付近の温度が採用され、反応圧力としては5~25kg/cm²G、通常単骨体の自生圧力が採用される。

各单骨体の割合は、HFP 8~15重量%、フルオロアルキルビニルエーテル（I）0.2~2重量%および残りのTFEであり、好ましくはHFP 9~13重量%、フルオロアルキルビニルエーテル（I）0.3~1.5重量%および残りのTFEである。フルオロアルキルビニルエーテルの割合が0.2重量%以下では目的とする耐ストレスクラック性が改良されず、FEP共重合体の前記問題点を解決することができない。また、2重量%以上になると経済的に不利益となり好ましくない。

次に実施例、比較例および応用例を示し、本発明をさらに具体的に説明する。

なお、実施例および比較例に示す共重合体の物性値は、以下の測定方法により測定した。

(a) 共重合体組成

共重合体中のフルオロアルキルビニルエーテル

(8)

$$\text{HFP(重量\%)} = 3.2 \times \frac{D_{980\text{cm}^{-1}}}{D_{2350\text{cm}^{-1}}}$$

(b) 比溶融粘度

島津製作所製高化式フローテスターを用い、共重合体を内径1.1.8mmのシリンドーに装填し、温度380°Cで5分間保つた後、7kgのピストン荷重下に内径2.1mm、長さ8mmのオリフィスを通して押し出し、このときの押出速度（g/分）で53150を割った値を比溶融粘度として求めた。

(c) 融点

バーキンエルマー製DSC II型を用い、昇温速度10°C/分で室温から昇温し、融解曲線の最大値を融点とした。

(d) M I T 曲げ寿命

ASTM D-2176-63Tに記載された標準M I T折り曲げ耐久試験機を使用して曲げ寿命を測定した。測定は厚さ約0.20~0.23mmの水急冷フィルムを用いて行なつた。長さ約90mm、幅約12.7mmの試験片を曲げ試験機のアゴに締結し、1.25kgの荷重下に位置させた。M I T曲げ

(9)

-133-

(10)

試験機により、フィルムを左右に 135° ずつの角度で約175サイクル/分の速度で折り曲げる。破損までのサイクル数をこの機械のカウンターに記録する。各試料について2回測定を行い、平均値を試料のMIT曲げ寿命として採用した。測定値が25%より大きく異なる場合、MIT曲げ寿命の第3回目の測定値を得て、これらの3回の測定値のすべての平均値を試料の曲げ寿命として採用した。

実施例1

水30部(重量部、以下同じ)を収容できる攪拌機付ガラスライニングオートクレーブに、脱ミネラル脱空気した純水10部および炭酸水素ナトリウム0.01部を仕込み、内部空間を純窒素ガスで十分置換した後、これを排除し、ここにまず、n-3VE0.12部、次いでHFP10部を圧入した。オートクレーブ内容物の攪拌を開始し、温度を 24°C に調節した。次いでTFEを圧入して圧力を 8.3 kg/cm^2 Gにした。ここへ開始剤としてジ(ω-ヒドロドデカルオロヘアノイル)バ

(11)

込み、内部空間を純窒素ガスで十分置換した後、これを排除し、ここにまずn-3VE1.8部、次いでHFP14.5部を圧入した。オートクレーブ内容物の攪拌を開始し、温度を 24°C に調節した。次いで、TFEを圧入して圧力を 8.3 kg/cm^2 Gにした。ここへ開始剤としてDHP0.36部を加えると、反応は直ちに始まつた。反応中、TFEを追加圧入してオートクレーブ内の圧力を 8.3 kg/cm^2 Gに保つた。反応開始から3時間後にDHP0.36部を、さらに8、13、18および23時間後にDHP0.07部をそれぞれ追加した。また、分子量調節を行うため、反応開始から4、9、15.5および22.5時間後に連鎖移動剤としてメタノール2.6部をそれぞれ添加した。反応を25時間行つた後、未反応单量体および粒状粉末を回収した。この粉末に純水を加え、ミキサーにより洗浄し、 120°C で24時間乾燥して共重合体9.6部を得た。

組成：HFP 9.7 重量%， n-3VE 0.8 重量%。融点 270.5°C 。比溶融粘度 1.8×10^4 ポイズ。

ーオキサイド(以下、DHPという。)0.025部を加えると、反応は直ちに始まつた。反応中、TFEを追加圧入してオートクレーブ内の圧力を 8.3 kg/cm^2 Gに保つた。反応開始から3時間後にDHP0.025部、8、13および18時間後にDHP0.005部をそれぞれ追加した。また、分子量調節を行うため、反応開始から3、5、9および14時間後に連鎖移動剤としてメタノール0.16部をそれぞれ添加した。反応を21時間行つた後、未反応单量体および粒状粉末を回収した。この粉末に純水を加え、ミキサーにより洗浄し、 120°C で24時間乾燥して共重合体9.2部を得た。

組成：HFP 10.3 重量%， n-3VE 0.8 重量%。融点 272°C 。比溶融粘度 2.5×10^4 ポイズ。MIT曲げ寿命5250回。

実施例2

水800部を収容できる攪拌機付ガラスライニングオートクレーブに、脱ミネラル脱空気した純水145部および炭酸水素ナトリウム0.1部を仕

(12)

ズ。MIT曲げ寿命5010回。

実施例3

n-3VEの代りに $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_3$ (以下、n-7VEという。)0.12部を用い、反応時間を19時間とする以外は実施例1と同様の手順を繰り返して共重合体9.1部を得た。

融点 269°C 。比溶融粘度 2.8×10^4 ポイズ、MIT曲げ寿命6530回。

比較例1

バーフルオロビニルエーテルを添加せず、圧力を 8.4 kg/cm^2 Gとし、開始剤としてDHP0.014部を反応開始時および3時間後に、DHP0.008部を反応開始から8、13および18時間後に添加し、反応開始から5、10および15時間後にメタノール0.12部を添加する以外は実施例1と同様の手順を繰り返して共重合体6部を得た。

組成：HFP 11.5 重量%。融点 271°C 。比溶融粘度 7.7×10^4 ポイズ。

比較例2

水1000部を収容できる攪拌機付ガラス製オ

一トクレープにて、脱ミネラル脱空気した純水260部およびメタノール40部を仕込み、内部空間を純窒素ガスで十分置換した後、これを排除し、ここにまずn-3VE4.1部、次いで1,2-ジクロロ-1,1,2,2-テトラフルオロエタン130部およびHFP130部を圧入した。オートクレープ内容物の攪拌を開始し、温度を25°Cに調節した。次いでTFEを圧入して圧力を8.0 kg/cm²Gにした。ここへ重合開始剤としてDHP0.57部を加えると、反応は直ちに始まつた。反応中、圧力の降下に応じてTFEを追加圧入し、オートクレープ内の圧力を8.0～7.5 kg/cm²Gに保つた。反応を3.2時間行つた後、未反応单量体および粒状粉末を回収した。この粉末に純水を加え、ミキサーにより洗浄し、120°Cで24時間乾燥して共重合体55.6部を得た。

組成：HFP 5.2重量%、n-3VE 1.3重量%。融点297°C。比溶融粘度2.4×10⁴ポイズ。MIT曲げ寿命52回。

応用例

(15)

$$\text{引落し比} = \frac{D_d^2 - D_g^2}{D_{cw}^2 - C_w^2}$$

D_d = 開口ダイの内径 (mm)

D_g = チップの外径 (mm)

D_{cw} = 被覆電線の外径 (mm)

D_w = 芯線の外径 (mm)

被覆速度の評価

押出速度を増加させ、溶融共重合体のチップ接触面にメルトフラクチャーを生じない押出速度で被覆外径1.0mmとなる様に引取りを行う。その時の引取り速度を電線被覆速度(m/分)とする。

電線巻き付けクラック試験

被覆電線を長さ120mmに切断し、直径1.4mm、2.0mm、3.0mmのマンドレルに5回巻き付け、電気炉オープン中、230°Cで15時間加熱した後取り出し、30分間空气中で放冷する。巻きを解いた後、前の巻き付け方向と逆の方向に再度巻き付け、同上のオープン中に230°Cで15時間加熱した後取り出し、空气中で放冷した。巻きを解いて被覆電線外面のクラックの有無を観察する。

(17)

—135—

上記実施例および比較例で得られた共重合体を溶融して直径約3.0mm、長さ約3.0mmのペレットに成形し、下記の条件で電線被覆押出機により電線(直径0.7mm)を肉厚0.15mmで被覆し、最高被覆速度および被覆電線の物性を測定した。

電線被覆押出機

シリンダー径 30mm

スクリュー L/D 2.2

圧縮比 2.85

開口ダイの内径/チップの外径 10mm/7mm

シリンダーの温度

後部 350°C

中部 370°C

前部 380°C

ダイノズル温度 400°C

ダイヘッド温度 390°C

ダイネット温度 380°C

引落し比 100

なお、引落し比は、次式により求めた：

(16)

結果を第1表および第2表に示す。

第1表

共重合体	最高被覆速度 (m/分)	引張強さ	
		T.S. (kg/mm ²)	εL (%)
実施例1	60	2.21	478
" 2	75	2.24	452
比較例1	20	2.18	424
" 2	(共重合体がもろくて被覆不可)		

第2表

共重合体	クラック発生試料数/試験試料数		
	1.4mm	2.0mm	3.0mm
実施例1	5/5	0/5	0/5
" 2	5/5	2/5	0/5
比較例1	5/5	5/5	5/5
" 2	(被覆不可)		

特許出願人 ダイキン工業株式会社

代理人 弁理士 青山 葦(外2名)

(18)

手続補正書(自発)

昭和59年4月17日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

昭和58年特許願第 015592 号



2. 発明の名称

含フッ素共重合体

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 大阪府大阪市北区梅田1丁目12番39号 新阪急ビル

名称 (285) ダイキン工業株式会社

代表者 山 田 稔

4. 代理人

住所 大阪府大阪市東区本町2-10 本町ビル内
氏名 弁理士 (6214) 青 山 葵 ほか2名

5. 補正命令の日付 (自発)

6. 補正の対象
明細書の発明の詳細な説明の欄

7. 補正の内容

明細書の発明の詳細な説明の欄中、次の箇所を補正します。

(1) 16頁末5行、「400°C」とあるを「380°C」と訂正。

(2) 16頁末3行、「380°C」とあるを「400°C」と訂正。

(3) 17頁1行、「C_w2」とあるを「D_w2」と訂正。

(4) 18頁第1表を

共重合体	最高被覆速度 (m/分)	引張強さ	
		T.S. (kg/cm ²)	E.L. (%)
実施例1	60	2.21	478
〃 2	75	2.24	452
比較例1	20	2.18	424
〃 2	(共重合体がもろくて均一な被覆不可)		
	変動して 測定不可	被覆物がもろくて測定不可	

(2)

と訂正。

(5) 18頁第2表比較例2の列、「(被覆不可)」を

「(共重合体がもろくて均一な被覆不可)

測定不可」

と訂正。

以上

(3)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.